

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-163904

(43)Date of publication of application : 24.07.1986

(51)Int.Cl.

C08F 8/48

(21)Application number : 60-004461

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1985

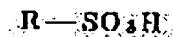
(72)Inventor : TAKAMATSU HIDEO
YOSHIZAWA TAMAE
OTSUKA KIYOTO
OSADA SHIRO

(54) PRODUCTION OF CYCLIZED CONJUGATED DIENE POLYMER

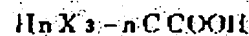
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled cyclized polymer of a shart MW distribution, by adding a phenolic compound to a conjugated diene polymer solution obtained by solution polymerization by use of an organolithim compound and reacting the mixture in the presence of a specified Brensted acid.

CONSTITUTION: A conjugated diene (e.g., isoprene) is solution-polymerized at 0W150° C for 0.1W100hr in an organic solvent in the presence of an organolithium compound (e.g., methyllithium) to obtain a solution of a conjugated diene poly mer of a weight-average MW of 10,000W1,000,000. A phenolic compound (e.g., 2,6-di-tert-butyl-4-mthylphenol) is added to the above solution, and the resulting solution is subjected to a cyclization reaction at 0W200° C in the presence of a Lewis acid selected from thin halides and titanium halides and a Brensted acid selected from sulfonic acid of formula I (wherein R is alkyl or aryl) and haloacetic acids of formula II (wherein X is a halogen and n is 0W2).



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-163904

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 F 8/48

識別記号

庁内整理番号

7167-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 共役ジエン系重合体環化物の製法

⑯ 特 願 昭60-4461

⑰ 出 願 昭60(1985)1月14日

⑱ 発 明 者 高 松 秀 雄 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 クラレイソブレンケミカル株式会社内
⑲ 発 明 者 吉 沢 珠 恵 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 大 塚 清 人 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 長 田 司 郎 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地
㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

共役ジエン系重合体環化物の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 共役ジエン系重合体を有機溶媒中でハロゲン化スズおよびハロゲン化チタンからなる群より選ばれるルイス酸、ならびに一般式 $R-SO_3H$ (式中、 R はアルキル基またはアリール基を示す) で表わされるスルホン酸および一般式 $H_nX_{3-n}CCOOH$ (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は 0 から 2 の整数を示す) で表わされるハロゲン化酢酸からなる群より選ばれるブレンステッド酸の存在下に反応させて共役ジエン系重合体の環化物を製造するにあたり、前記共役ジエン系重合体の有機溶剤溶液として、有機リチウム化合物を用いて得られた共役ジエン系重合体溶液にフェノール系化合物を添加してなる溶液を用いることを特徴とする共役ジエン系重合体環化物の製法。

(2) フェノール系化合物が α 位にアルキル基を有

するフェノール系化合物である特許請求の範囲第 1 項記載の製法。

(3) フェノール系化合物が、2,6-ジ- t -ブチル-4-メチルフェノール、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ- t -ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチル-1,3,5-トリアジンまたは 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- t -ブチルフェノール)である特許請求の範囲第 1 項記載の製法。

(4) フェノール系化合物を該化合物中のフェノール性水酸基が有機リチウム化合物のリチウムに対し 0.8 ~ 2.0 当量となる割合で使用する特許請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載の製法。

(5) ルイス酸が、四塩化スズであり、かつブレンステッド酸がメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンゼンスルホン酸またはトルエンスルホン酸である特許請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項または第 4 項記載の製法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高品質の共役ジエン系重合体の環化物を製造する方法に関する。特に半導体製造用のフォトレジストに適した品質を有する共役ジエン系重合体の環化物を容易に製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

天然ゴム、合成ポリイソブレン、ポリブタジエン等の共役ジエン系重合体を有機溶媒中で環化反応に付することによりその環化物を製造することは古くから知られている。共役ジエン系重合体環化物（以下、単に環化物と記すことがある）の用途としては、従来より絶縁材料、接着剤、塗料、ゴム配合剤、感光性樹脂等がある。最近IC技術の発達に伴って半導体製造用のフォトレジストとしての感光性樹脂の重要性は非常に高まってきた。そしてその際に用いられる環化物としては狭い分子量分布を有し、かつ高い環化率を有するものであることが要求され

いる。溶液粘度を示す分子量を有する合成共役ジエン系重合体の製造方法としては、アニオン重合触媒を用いる溶液重合法が適している。環化反応は有機溶媒の存在下に行なわれる。前記重合に用いられる溶媒と環化反応に用いられる溶媒が同種の場合、共役ジエンの溶液重合後の生成重合体溶液を直接環化反応に付すことができる。

その例としては、有機リチウム化合物で代表されるアニオン重合触媒を用いてイソブレンを溶液重合し、次いで生成ポリイソブレン溶液に環化触媒として硫酸、トリクロル酢酸、有機スルホン酸等のブレンステッド酸、三弗化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アンチモン、三塩化亜鉛、三塩化アルミニウム等のルイス酸を添加して該ポリイソブレンを環化することからなる環化ポリイソブレンの製造方法が知られている（特開昭47-34834号公報参照）。また、環化触媒として三弗化ホウ素エーテル錯体と酢酸またはそのハロゲン化物を用い、重合体

ている。一般に、環化物の分子量分布が狭いと解像度にすぐれたフォトレジストが得られ、また、環化物の環化率は40～75%の範囲内にあるのが好ましく、環化物の分子量と共にフォトレジストの感度および残膜性に大きな影響を与える。

分子量分布の狭い環化物を得るためには原料共役ジエン系重合体として分子量分布が狭く、かつ環化反応を容易に行ないうる溶液粘度を示す分子量を有する合成共役ジエン系重合体を用いることが必要である。というのは、環化反応は一般に共役ジエン系重合体の分子鎖切断または分子間架橋等をも伴う反応であり、最良の場合でも原料共役ジエン系重合体の分子量分布より狭い分子量分布を有する環化物を与えることがないからである。また共役ジエン系重合体の分子量が大き過ぎると環化反応に適した溶液粘度にするため蒸練り等の操作が必要となり、それにより分子量分布が拡大するからである。

狭い分子量分布および環化反応を容易に行な

止のためにメタノールまたはエタノールを用いること以外は上記と同様の方法も知られている（特開昭59-96112号公報参照）。

これらの方法は、共役ジエンを溶液重合する工程、生成重合体溶液から重合体を単離する工程、重合体を環化溶媒に溶解する工程および環化反応を行なう工程からなる方法に比較して工程の簡略化および省力化の点でメリットがある。

しかしながら、特開昭47-34834号公報に記載の方法は、活性な重合触媒残渣が環化触媒の活性を低下させるためか、環化反応速度が遅い、環化反応に再現性がない、生成環化物の分子量分布が広がる、また多量のゲルの発生がある等の欠点を有する。また、特開昭59-96112号公報に記載の方法は、フォトレジストに適した環化物の製造には適用できない。というのは、ホウ素を含む化合物はリンを含む化合物と同様、半導体基板のシリコンのドープメントとして使用されるのでフォトレジスト中には微量の存在も許されないにもかかわらず、該方法に

において環化触媒として用いられるホウ素を含む化合物を生成環化物から完全に除去することが困難である。

本発明者等は、環化反応の検討から上記問題点を解決する方法として、環化反応に用いる触媒としてハロゲン化スズおよびハロゲン化チタンからなる群より選ばれるルイス酸、並びに一般式 $R-SO_3H$ (式中、 R はアルキル基またはアリール基を示す) で表わされるスルホン酸および一般式 $HnX_{2-n}CCOOH$ (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は 0 ~ 2 の整数を示す) で表わされるハロゲン化酢酸からなる群より選ばれるブレンステッド酸からなる^{混合}触媒系触媒(以下、特定のルイス酸-ブレンステッド酸 2 成分系触媒または単に 2 成分系触媒と記すこともある)を用いる方法を見出し、既に特許出願を行なっている(特開昭 59-42434 号および同 59-146554 号)。なお、前記 2 成分系触媒は前記出願の明細書で示されているように高い選択性および高い活性を有する。

の値 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) を大きく変化させることなく、容易に高品質の共役ジエン系重合体環化物を製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ゲル化または着色をもたらす副反応を伴うことなく、短時間で、再現性よく、狭い分子量分布を有する高環化率の共役ジエン系重合体環化物を製造する方法を提供することにある。なお、上記において、ゲル化をもたらす副反応を伴うことがないとは、反応溶液を孔径 1 μm のメンブランフィルターで通過したときフィルター上にゲルが実質上残らないことを意味する。

さらに、本発明の他の目的は、例えば IC 等の半導体製造用のフォトリソストに適用した環化物を製造する方法を提供することにある。なお、該フォトリソストに適用した環化物としては、分子量分布が狭く、環化率が 40 ~ 75 % であつてゲルまたは触媒残渣を実質的に含まず、またホウ素を含む化合物またはリンを含む化合物を全く含まないものが要求されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかるに、有機リチウム化合物を用いて溶液重合して得られる共役ジエン系重合体溶液に直ちに前記 2 成分系触媒を添加して環化反応を行なうと、該 2 成分系触媒の有する選択性および活性が^損われ、該 2 成分系触媒を用いるメリットがなくなる。

本発明の目的は、共役ジエン系重合体を有機溶媒中でハロゲン化スズおよびハロゲン化チタンからなる群より選ばれるルイス酸、ならびに一般式 $R-SO_3H$ (式中、 R はアルキル基またはアリール基を示す) で表わされるスルホン酸および一般式 $HnX_{2-n}CCOOH$ (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は 0 から 2 の整数を示す) で表わされるハロゲン化酢酸からなる群より選ばれるブレンステッド酸の存在下に反応させて共役ジエン系重合体の環化物を製造するにあたり、前記触媒の選択性および活性を何ら損うことなく、しかも環化反応前後における共役ジエン系重合体の(重量平均分子量)/(数平均分子量)

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、前述した目的は、共役ジエン系重合体の有機溶媒中でハロゲン化スズおよびハロゲン化チタンからなる群より選ばれるルイス酸、ならびに一般式 $R-SO_3H$ (式中、 R はアルキル基またはアリール基を示す) で表わされるスルホン酸および一般式 $HnX_{2-n}CCOOH$ (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は 0 ~ 2 の整数を示す) で表わされるハロゲン化酢酸からなる群より選ばれるブレンステッド酸の存在下に反応させて共役ジエン系重合体の環化物を製造するにあたり、前記共役ジエン系重合体の有機溶剤溶液として、有機リチウム化合物を用いて溶液重合して得られた共役ジエン系重合体溶液にフェノール系化合物を添加してなる溶液を用いることを特徴とする共役ジエン系重合体環化物の製法によつて達成される。

本発明において環化反応の原料となる共役ジエン系重合体は重合触媒として有機リチウム化合物を用い、共役ジエンを有機溶媒中で重合す

ることによつて得られる。

ここで使用される共役ジエンの例としてはイソプレン、ブタジエン、フェニルブタジエンおよびそれらの混合物が挙げられる。なかでもイソプレンが好ましい。なお、少量（たとえば、単量体に対して10重量%）であれば前記共役ジエンの一部をスチレン、 α -メチルスチレン、エチレン、プロピレン、イソブチレンまたはアクリロニトリル等の共役ジエンと共重合可能な不飽和単量体で置換してもよい。

また、ここで使用される有機リチウム化合物としては、一般式R¹Liで表わされるモノリチウム化合物が好ましい。前記一般式中、R¹は炭化水素残基を示し、好ましい炭化水素残基はアルキル基およびアリール基である。炭化水素残基の炭素数は1~12であるのが好ましい。具体的なものとしては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ブチルリチウム、ペンチルリチウム、イソアミルリチウム等のアルキルリチウム、フェ

ニルリチウム、トリルリチウム、ナフチルリチウム等のアリールリチウムが挙げられる。このように有機リチウム化合物を用いることにより、一般に、数平均分子量に対する重量平均分子量の比(M_w/M_n)が2.0以下、好適な場合には1.5以下の狭い分子量分布を有し、しかも環化反応を容易に行なうる溶液粘度を示す分子量を有する共役ジエン系重合体が極めて容易に得られる。

また、ここで使用される有機溶媒は、共役ジエン、その重合体および該重合体の環化物を溶解し、かつ有機リチウム化合物、ハロゲン化スズ、ハロゲン化チタン、有機スルホン酸およびハロゲン化酢酸に対して不活性な有機化合物である。好ましく使用されるものとしてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。半導体製造用のフォトレジストに用いる環化物を製造する際には、芳香族炭化水素、なかでもキシレン

の使用が好ましい。なお、前記有機溶媒は重合終了後、系を環化反応に適した濃度にするため系を希釈する場合にも用いられる。

重合は、通常、有機溶媒に共役ジエンを溶解し、これに有機リチウム化合物を添加することによつて、または有機溶媒に有機リチウム化合物を添加しておき、これに共役ジエンを添加することによつて行なわれる。

重合系における共役ジエンの溶液濃度は、特に限定されないが、10~90重量%、好ましくは20~80重量%の範囲内が望ましい。この範囲内にあると、重合の制御が容易であり、効率的に重合が行なわれる。

この重合において、生成共役ジエン系重合体の平均分子量は、有機リチウム化合物中のリチウムに対する共役ジエンのモル比に共役ジエンの分子長を乗じた値となる。そのため、有機リチウムの使用量は若干の補正が必要であるが、所望とする平均分子量により一般的に決められる。なお、本発明において共役ジエン系重合体

の重量平均分子量は10,000~1,000,000の範囲内にあるのが好ましい。なお、半導体製造用フォトレジストに適した環化物のための原料共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、フォトレジストの感度、残膜性およびフォトレジストの調製時の作業性の点から30,000~500,000、好ましくは50,000~300,000の範囲内にあるのが望ましい。

重合温度は、0~150℃、好ましくは20~100℃の範囲内が望ましい。重合時間は、重合率が100%に達する時間であればよく、一般には0.1~100時間、好適には0.5~20時間である。

この重合により、所望の分子量で、しかも分子量分布の狭い共役ジエン系重合体の溶液が得られるが、生成重合体はいわゆるリビングポリマーであり、活性末端を有する。本発明の方法においては該リビングポリマーを環化反応に供するに先立つて該活性末端を失活させることが必要である。

本発明によれば、該生成重合体活性末端の失活は、フェノール系化合物の添加によつて行なうことにより、環化反応が支障なく進行することが見出された。フェノール系化合物の代わりにアルコールを用いた場合には環化反応は円滑に進行しない。

ここで使用されるフェノール系化合物とは、分子中にフェノール性水酸基を少なくとも1個有する化合物である。具体例としては、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3-ブチルヒドロキシアニソール、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチル-1,3,5-トリアジン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、4,4'-チオビス(6-*tert*-ブチル-3-メチルフェノール)、2,5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン、1,3,5-トリメチル-2,

4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、さらには分子中にフェノール性水酸基を4個以上含有するポリフェノール等が挙げられる。これらのなかでもo位にアルキル基、特にブチル基を有するフェノール系化合物、特に2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチル-1,3,5-トリアジンまたは2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)等が好ましい。

これらのフェノール系化合物は、単独でも使用できるが、2種以上組合せて使用することもできる。

フェノール系化合物の使用量は重合に用いられる有機リチウム化合物のリチウムに対するフェノール系化合物のフェノール性水酸基の当量比が0.8~20、好ましくは、1~15の範囲内の量となる量が望ましい。この当量比が小さ過ぎる場合には環化反応時の分子量分布の広が

りを抑えることが困難となり、分子量分布の狭い環化物を得ることができなくなる。一方、前記当量比が大き過ぎる場合には、環化反応時の反応速度の低下、さらには生成環化物の環化率の低下が著しくなる。

フェノール系化合物は、重合終了後の共役ジエン系重合体溶液に添加する際に重合溶媒と同じ溶剤に溶解して用いてもよい。フェノール系化合物の添加による重合停止後、生成溶液は引き続き2成分系触媒による環化反応に供される。

本発明で2成分系触媒の1成分として使用するルイス酸は、ハロゲン化スズまたはハロゲン化チタンであることが必要であり、前記以外のルイス酸、例えばホウ素のハロゲン化物、鉄のハロゲン化物、アルミニウムのハロゲン化物または有機アルミニウム化合物を用いるとブレンステッド酸との併用による触媒の活性の向上はみとめられず、環化反応速度が小さく、短時間で高環化率の環化物が得られない。前記ハロゲン化スズおよびハロゲン化チタンの例としては、

四弗化スズ、四塩化スズ、四臭化スズ、四碲化スズ、二弗化スズ、二塩化スズ、二臭化スズ、二碲化スズ、四弗化チタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四碲化チタン、三弗化チタン、三塩化チタン、三臭化チタン、三碲化チタン、二弗化チタン、二塩化チタン、二臭化チタンまたは二碲化チタンが挙げられる。これらのなかでも四塩化スズ、四臭化スズ、四塩化チタンまたは四臭化チタン等の四ハロゲン化物、特に四塩化スズが好ましい。

また、本発明で2成分系触媒のもうひとつの触媒成分として使用するブレンステッド酸は、一般式(1) $R-SO_3H$ で表わされる有機スルホン酸または一般式(2) $RnX_{3-n}-nCCOOH$ で表わされるハロゲン化酢酸である必要がある。前記以外のブレンステッド酸例えば硫酸、安息香酸またはサリチル酸等を前記特定のルイス酸と併用しても、高活性の触媒は得られず、環化反応速度が大きくなり、短時間で高環化率の環化物が得られない。前記一般式(1)中、Rはアルキル基または

アリール基を示す。それらの基は1~10の炭素数を有するのが好ましい。前記アルキル基としてはメチル、エチル、^(またはブチル)プロピル等の低級アルキル基が、またアリール基としてはフェニル、トリルまたはナフチル基等が好ましい。また、前記一般式(2)中、Xは弗素、塩素、臭素または炭素のハロゲン原子を示し、nは0~2の整数である。代表的な有機スルホン酸の例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、2-ペンタンスルホン酸、3-ペンタンスルホン酸、2-ヘキサンスルホン酸、3-ヘキサンスルホン酸等の直鎖状アルキル基を有するスルホン酸、2-メチル-1-プロパンスルホン酸、1,1-ジメチルエタンスルホン酸、2-メチル-1-ブタンスルホン酸、3-メチル-1-ブタンスルホン酸、1,1-ジメチル-1-プロパンスルホン酸、2,2-ジメチル-1-プロパンスルホン酸、

エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、

ペンタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、特に前記アルカンスルホン酸が好ましい。

一般に、2成分系触媒を使用する環化反応においては、ゲル化や褐色をもたらし副反応が起つたり、環化反応により分布が著しく^{分選}偏ったたり、環化反応速度が小さかつたり等の不都合が生じる。例えば、四塩化スズと硫酸を併用してポリイソブレンを環化すると、環化反応中に著しくゲル化が起り、ゲルの除去に多大な労力を要する。また、ハロゲン化アルミニウムと有機ハロゲン化合物を併用してポリイソブレンを溶媒中で環化すると、環化反応溶液の粘度が上昇したり、長時間反応を続けても生成環化物の環化率は高々数%にしかならないし、ゲルを生成する。一方、本発明においては特定のルイス酸と特定のブレンスタッド酸との組合せにより上記の不都合は生じない。

また、本発明で用いる2成分系触媒における前記ルイス酸とブレンスタッド酸との混合比は、2成分系触媒のために組合せる触媒成分の種類、

酸、1,2-ジメチル-1-プロパンスルホン酸、2-メチル-1-ペンタンスルホン酸、3-メチル-1-ペンタンスルホン酸、4-メチル-1-ペンタンスルホン酸、1,1-ジメチル-1-ブタンスルホン酸、2,2-ジメチル-1-ブタンスルホン酸、3,3-ジメチル-1-ブタンスルホン酸、1,2-ジメチル-1-ブタンスルホン酸、1,3-ジメチル-1-ブタンスルホン酸、2,3-ジメチル-1-ブタンスルホン酸、2-エチル-1-ブタンスルホン酸等の分枝状アルキル基を有するスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、あるいはベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸またはナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸が挙げられる。また、代表的なハロゲン化酢酸の例としては、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸またはトリクロル酢酸等の塩素化酢酸、あるいはモノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸またはトリフルオロ酢酸等の弗素化酢酸が挙げられる。これらのブレンスタッド酸のなかでも、有機スルホン酸、特にメタンスルホ

共役ジエンの種類、環化反応系における共役ジエン系重合体の濃度、環化反応温度、環化反応時間、さらには生成環化物における環化率の目標値によつてかわり、一概にはいえないが、ブレンスタッド酸が芳香族スルホン酸またはハロゲン化酢酸である場合には150:1~1:10、とりわけ50:1~1:2の範囲内に、またブレンスタッド酸が脂肪族スルホン酸である場合には、^(15:1~1:20、特に15:1~1:20)200:1~1:200、^(15:1~1:20、特に15:1~1:20)150:1~1:10の範囲内にあるのが好ましい。ブレンスタッド酸の混合量が少な過ぎると、環化反応速度が小さく、短時間で高環化率の環化物が得られないし、また長時間かけて高環化率の環化物を製造しても、生成環化物の分子量分布が極めて広いものとなる。一方、ブレンスタッド酸の混合量が多過ぎると、ゲル化や褐色をもたらし副反応が起りやすくなり、高品質の環化物は得られない。

環化反応において使用する前記ルイス酸とブレンスタッド酸との合計使用量は、2成分系触

媒のために組合せる触媒の種類、その混合比、反応温度、所望とする生成物の環化率により異なり、一概には言えないが、プレンステッド酸として芳香族スルホン酸またはハロゲン化酢酸を用いる場合には有機リチウム化合物を用いて溶液重合して得られる共役ジエン系重合体の共役ジエン単量体単位100個あたりの合計使用モル数(以下、単に触媒量と記す)で0.005~5、好ましくは0.01~3の範囲内、あるいはプレンステッド酸として脂肪族スルホン酸を用いる場合には0.001~5、好ましくは0.005~3の範囲内にあるのが望ましい。触媒量が多過ぎると環化反応速度は大きくなり、好ましいが、環化反応が速過ぎることにより環化反応の制御が困難となり、所望とする環化率の環化物を再現性よく得るのに不都合であり、また、生成環化物中の触媒残渣が多くなるため、例えばフォトレジストのような高純度の品質を必要とする環化物としては使用できなくなる。一方、触媒量が少な過ぎると、環化反応速度が遅くなり実用的

なく、環化物を効率よく得るためには30~100℃の範囲内の温度で行なうのが好ましい。また、環化反応時には極力、水分の影響を排除しておくことが望ましい。

〔作用〕

本発明において有機リチウム化合物、フェノール系化合物および特定のルイス酸-プレンステッド酸2成分系触媒がどのように作用するか、その作用機構は必ずしも明らかではないが有機リチウム化合物を共役ジエンの重合に用いると、一般に言われているように分子量分布の狭い分子量分布の共役ジエン系重合体を得られる。また前記2成分系触媒は、高い選択性および高い活性を有するので、その使用は温和な条件で、短時間で、円滑に環化反応を進行させる。一方、フェノール系化合物は、溶液重合後の共役ジエン系重合体溶液に添加された時には、生成共役ジエン系重合体の活性末端に作用し、該活性末端による2成分系触媒の失活を阻止し、一方、環化反応時には、環化反応に大きな影響

でなくなる。

なお、本発明の製法で用いる多成分系触媒は、環化反応溶液中で均一な状態であつても、不均一な状態であつても高活性を示すが、前者の方が好ましい。2成分系触媒の添加方法は、溶液重合によつて得られる共役ジエン系重合体溶液にルイス酸とプレンステッド酸を各々逐次添加する方法、あらかじめルイス酸とプレンステッド酸との混合溶液を調製してから添加する方法のいずれでもよい。

本発明において、環化反応の際の共役ジエン系重合体の溶液は、必要ならば共役ジエンの重合終了後重合溶媒と同種の溶媒で希釈し、40重量%以下、好ましくは5~20重量%の範囲内の濃度にするのが望ましい。この濃度が高過ぎると環化反応系の粘度が高くなるため、反応の制御が困難となるし、一方低過ぎると大量の溶媒を必要とし生産効率上不経済である。

環化反応は、通常、0~200℃の範囲の温度で行なわれるが、ゲル化や着色を引き起こすこと

を及ぼす程度には2成分系触媒に作用せず、しかも環化反応の際には概して起り易い共役ジエン系重合体の酸化、分子鎖切断または分子間架橋等の副反応を抑制するものと推定される。

〔実施例〕

以下、実施例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、重量平均分子量(\overline{M}_w)および分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、環化率およびミクロ構造は核磁気共鳴分光法により測定した。

以下余白

実施例 1

2 個のオートクレーブ中で精製脱水したイソブレン 68.1 g (1 モル) を精製脱水したキシレン 390 g に各々溶解し、これにローブテルリチウム 0.003 g (0.6 ミリモル) を加え、80℃で重合を行なった。気相部のガスクロマトグラフィによる分析を行ない重合率が 100%であることを確認した後、この系に 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.52 g (2.4 ミリモル) を添加した。一方のオートクレーブ中より生成物を取り出して分析した結果、重量平均分子量 (\overline{M}_w) が 162,000、分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) が 1.39 であるポリイソブレンが生成していることが判明した。

残りのオートクレーブ中にキシレン 900 g を加え、ポリイソブレンの 5 重量%の溶液とし、該溶液を 40℃に保ち、該溶液に四塩化スズ 5.21 g (20 ミリモル) および p-トルエンスルホン酸 0.172 g (1 ミリモル) を添加し、攪拌しながら 2.5 時間環化反応を行なった。反応中反応溶液は、徐々に着色したが、反応終了後の水洗により無色

および分子量分布は殆んど変わらず、本実施例は再現性があった。

一方、上記イソブレンの重合後、生成溶液を多量のアセトン中に投入して生成ポリイソブレンを単離、精製し、次いでキシレンに溶解して 5 重量%のポリイソブレン溶液とし、上記の環化反応と同様の条件で環化反応を行なった。生成環化物の環化比、環化度、ミクロ構造における各構造の百分率および分子量分布は、第 1 表の各々の値と殆んど変わらないものであった。

実施例 2

8 個のオートクレーブ中で各々精製脱水したイソブレンを精製脱水したキシレンに溶解し、これにローブテルリチウムを前記イソブレンに対して 0.075 モル%にあたる量加え、60℃で重合を行なった。イソブレンが全量消費されたことを確認した後、6 個のオートクレーブ中に 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールをローブテルリチウムに対する当量 (第 2 表中、P/I 比と記す) が第 2 表に示した値となるよう各々添加した。一方、

となつた。なお、水洗により触媒残渣を除去し、孔径 1 μ m のメンブランフィルターによりろ過したところ、ゲルは全く認められなかつた。生成環化物の環化度、環化比、ミクロ構造、環化率および分子量分布は第 1 表のとおりであつた。

第 1 表

環 化 比	0.29
環 化 度	3.5
未反応イソブレン単位の割合	22.9 %
環化部分の $=CH_2$	12.2 %
$=CH-$	54.2 %
$=\overset{ }{C}-CH_3$	10.8 %
環 化 率	59.6 %
分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	1.48

なお、上記イソブレンの重合、フェノール系化合物の添加およびそれに引き続く環化反応を数回繰返し行なったが、生成ポリイソブレンの分子量および分子量分布、ならびに生成環化物の溶液の性状、生成環化物の環化比、環化度、ミクロ構造

残り 1 個のオートクレーブ中の溶液を多量のアセトン中に投入して生成物を回収し、分析したところ、重量平均分子量 (\overline{M}_w) が 131,000、分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) が 1.41 のポリイソブレンが生成していることが判つた。

前記フェノールを添加していない重合体溶液を含有するオートクレーブを含めた上記 7 個のオートクレーブにキシレンを添加し、5 重量%のポリイソブレン溶液とした後、四塩化スズと p-トルエンスルホン酸とを (四塩化スズの使用モル数) / (p-トルエンスルホン酸の使用モル数) の値 (以下、触媒混合比と記す) が 3/1、かつポリイソブレンの単量体単位 100 あたりの四塩化スズおよび p-トルエンスルホン酸の合計使用モル数 (以下、触媒量と記す) で 0.5 となるように添加し、40℃で 3 時間環化反応を行なった。生成物について環化率ゲルの有無について調べた。また、重合後のポリイソブレンの分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) に対する環化反応後の生成物の分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)₀ の比 (以下、C/R 値と記す) を調べ、

ンク付けした。それらの結果を第2表に示す。

実施例3

実施例2と同様の方法でイソブレンを重合し、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールをP/I比が3.0となる割合で添加した。次いで四塩化スズとp-トルエンスルホン酸とを触媒混合比および触媒量が第2表に示した値となるように各々添加し、反応時間が第2表に示した時間とすること以外は実施例2と同様の方法で環化反応を行なった。生成物について環化率、ゲルの有無およびC/R値のランクを調べた。それらの結果を第2表に示す。

以下余白

第2表

No.	反 応 条 件				生 成 環 化 物			
	P/I比 ¹⁾	触媒混 合比 ²⁾	触媒量 ³⁾	反応時間 (時間)	環化率 (%)	ゲルの 有無	C/R値の ランク	
実施例 2	1	0	3/1	0.5	3.0	15.8	無	Ⅱ
	2	0.1	3/1	0.5	3.0	21.6	無	Ⅱ
	3	0.5	3/1	0.5	3.0	22.9	無	Ⅱ
	4	1.0	3/1	0.5	3.0	53.5	無	I
	5	3.0	3/1	0.5	3.0	58.5	無	I
	6	10.0	3/1	0.5	3.0	59.5	無	I
	7	50.0	3/1	0.5	3.0	6.8	無	I
実施例 3	1	3.0	1/0	10.0	5.0	13.5	無	Ⅱ
	2	3.0	150/1	5.0	5.0	39.5	無	Ⅱ
	3	3.0	50/1	3.0	4.0	42.6	無	I
	4	3.0	5/1	1.0	2.0	63.1	無	I
	5	3.0	1/1	1.0	1.5	59.5	無	I
	6	3.0	1/2	1.0	1.5	55.4	無	I
	7	3.0	1/10	3.0	5.0	40.3	有	—
	8	3.0	0/1	5.0	5.0	0	—	—

1) P/I比: (フェノール系化合物の使用モル数) / (n-ブチルリチウムの使用モル数)

2) 触媒混合比: (四塩化スズの使用モル数) / (p-トルエンスルホン酸の使用モル数)

3) 触媒量: ポリイソブレンの単量体単位100あたりの四塩化スズおよびp-トルエンスルホン酸の合計使用モル数

4) 分子量分布の変化割合のランク: $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_0/(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_1$ の値によって次のようにランク付けをした。

I: 2未満のもの

II: 2~3までのもの

III: 3以上のもの

実施例4

オートクレーブ中で精製脱水したイソブレンを精製脱水したキシレンに溶解し、これにn-ブチルリチウムを前記イソブレンに対し0.055モル当となる量添加し、60℃で重合を行なった。イソブレンが全量消費したところで、6-(4-ヒドロキシ-3,5-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン(第3表中、I-565と記す)および2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(第3表中、NS-6と記す)を、n-ブチルリチウムのリチウムに対する前記各フェノール系化合物のフェノール性水酸基の当量比(第3表中、第2表と同様P/I比と記す)が各々第3表に示した値となる量添加した。分析したところ生成重合体は \bar{M}_n が191,000で (\bar{M}_w/\bar{M}_n) が1.48のポリイソブレンであつた。

このようにして得られたポリイソブレン溶液をキシレンにより希釈して5重量%の溶液とした後四塩化スズとp-トルエンスルホン酸とをその混

合比が2.3/1でかつ触媒量が2.0となる量添加し、60℃で3時間環化反応を行なった。生成物について環化率、ゲルの有無およびC/R値のランクを調べた。その結果を第3表に示す。

第3表

No.	フェノール系化合物	P/I比	環化率(%)	ゲルの有無	C/R値のランク
1	—	0	21.9	無	III
2	I-565	0.1	26.8	〆	III
3	〆	0.5	31.4	〆	III
4	〆	2.0	64.5	〆	I
5	〆	10.0	59.8	〆	I
6	〆	50.0	3.0	〆	I
7	NS-6	0.1	11.5	〆	III
8	〆	1.0	58.8	〆	I
9	〆	30.0	7.3	〆	I

実施例5

p-トルエンスルホン酸の代りに第4表に示したブレンステッド酸を第4表に示した触媒比、触媒量、各々用い、第4表に示した時間、環化反応を行なうこと以外は実施例1と同様の方法により

重合、2,6-ジメチル-4-メチルフェニールの添加および環化反応を行なった。生成溶液の性状、生成ポリイソブレン環化物の環化率、 C_R 値のランクを調べた。その結果を第4表に示す。

なお、比較のために、ブレンスタッド酸として硫酸を用いた場合、およびブレンスタッド酸を単独で用いた場合についても、第4表に示した条件以外は実施例1と同様にして、ポリイソブレン環化物を製造した。上記と同様にして生成溶液の性状、生成環化物の環化率および分子重量分布の変化割合の程度を調べた。その結果を第4表に示す。

第 4 表

No	反 応 条 件			反 応 結 果			
	ブレンスタッド酸	触媒比	触媒量	反応時間 (時間)	反応溶液 の色	環化率 (%)	C_R 値 のランク
1	硫 酸	1/1	1.0	5.0	赤褐色	—	—
2	メタンスルホン酸	1/1	0.5	0.5	無 色	64	I
3	ブタンスルホン酸	1/1	0.3	0.5	無 色	55	I
4	ベンゼンスルホン酸	1/1	1.0	1.5	無 色	60	I
5	トリフルオロ酢酸	1/1	1.0	1.0	無 色	58	I
6	メタンスルホン酸	0/1	1.0	5.0	淡黄色	<5	—
7	トリフルオロ酢酸	0/1	1.0	5.0	淡黄色	<5	—

少なくともよく、経済的な利点もさることながら、反応後の触媒除去も容易であり、生成環化物中の触媒残渣を最小限に抑えることができ、高純度の環化物が得られる。そのため、本発明の方法によつて得られる環化物は、金属等の不純物の存在を極度に嫌うフォトリジストに適した環化物としては好ましく使用される。

加えて、本発明においては、環化反応に用いる共役ジエン系重合体の有機溶媒^注として共役ジエンの溶液重合によつて得られる重合体溶液を用いるので、共役ジエンを溶液重合する工程、生成重合体溶液を単離する工程、重合体を環化溶媒に溶解する工程および環化反応を行なう工程からなる方法に比較して工程の簡略化および省力化の点で大きなメリットがある。そのため、触媒使用量が少なくてすむことと相俟つて本発明の製法は工業的製造に適した方法である。

〔効果〕

本発明の製法により、環化反応に用いる共役ジエン系重合体の有機溶剤溶液として共役ジエンを溶液重合して得られる重合体溶液を用い、環化反応に用いる触媒の選択性および活性を何ら損うことなく、しかも環化反応前後における重合体の（重量平均分子量）／（数平均分子量）の値を大きく変化させることなく、容易に共役ジエン系重合体環化物が得られる。ちなみに、本発明の製法においては溶液重合により得られる共役ジエン系重合体の分子量分布 $(M_w/M_n)_0$ に対する生成環化物の分子量分布 $(M_w/M_n)_1$ の比は2未満であり、好ましい場合には1.5以下である。

また、本発明の製法により、ゲル化または析出をもたらず副反応を伴うことなく、短時間で、再現性よく、狭い分子量分布を有する高品質の共役ジエン系重合体環化物が得られる。

さらに、本発明においては、ホウ素を含む化合物またはリンを含む化合物を全く使用しない。また、使用触媒が高活性であるため、その使用量が

特許出願人 株式会社 

代 理 人 弁護士 本多 堅